云 南 植 物 研 究　1995; **17** (2): 204—208
Acta Botanica Yunnanica

云南"生态茶"的化学成分

张雯洁[+]　刘玉清　李兴从　杨崇仁[++]

（中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室，昆明 650204）

摘要　从云南西双版纳产大叶茶(*Camellia sinensis* var. *assamica*)制成的"生态茶"中分离到 11 个化合物和 1 个混晶，经光谱测定，11 个化合物分别鉴定为没食子酸、(+)儿茶素、(−)表儿茶素、(−)没食子儿茶素、(−)表没食子儿茶素、(−) 表儿茶素-3-0 没食子酸酯、(−)表没食子儿茶素-3-O 没食子酸酯、茶棓素、1，4，6-三没食子酰基-β-D 葡萄糖 1-O-没食子酰基-4,6-(−)-六羟基联苯二甲酰基-β-D-葡萄糖以及咖啡因；混晶为芦丁和山奈酚-3-芸香糖甙的混合物。这是对国产大叶茶的第一次较详细的化学研究。

关键词　大叶茶，丹宁，茶棓素

CHEMICAL CONSTITUENTS OF "ECOLOGICAL TEA" FROM YUNNAN

ZHANG Wen-Jie[+], LIU Yu-Qing, LI Xing-Cong, YANG Chong-Ren[++]

(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Batany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

Abstract Gallic acid, (+)catechin, (−)epicatechin, (−)gallocatechin, (−)epigallocatechin, (−)epicatechin 3-O-gallate, (−)epigallocatechin3-O-gallate, theogallin, 1,4,6-tri-O-galloyl-β-D-glucose, 1-O-galloyl-4,6-(−)-hexahydroxydiphenoyl-β-D-glucose and caffine together a mixture crystal of rutin and kaempferol-3-rutinoside were isolated from "ecological tea". This is first detailed chemical report for a kind of green tea prepared by the leaves of *Camellia sinensis* var. *assamica* cultivated in the south of Yunnan, China.

Key words *Camellia sinensis* var. *assamica*, Tannins, Theogallin

茶是世界三大饮料之一，我国是茶的故乡，有着悠久的的饮茶历史和丰富的文化内涵。近年来，不断发现茶叶的生理活性、医疗作用和保健价值，茶的开发与应用日益引起国内外的重视。云南省是我国主要的产茶区之一，云南大叶茶（*Camellia sinensis* （L.） O.Kuntze var. *assamica* （Masters） Kitamura）闻外中外。从民族植物学的角度，用多学科手段对云南茶进行系统的研究，是当前云南省茶业发展的迫切需要，也将有利于促进我国的茶学研究,推动我国茶叶生产和弘扬民族茶文化。本文作为该项系统研究的一部分，报告西双版纳勐腊县勐仑中国科学院生态工作站生产的"生态茶"的化学成分。

生态茶系载培于热带植物园胶茶混交人工群落林中的大叶茶经常加工制作的绿茶。生态茶的 60%Me_2CO 提取物用葡聚糖凝胶和大孔吸附树脂柱层析反复分离，共得到 11 个化合物和 1 个混晶。经核磁共振波谱、负离子快速原子轰击质谱等光谱测定，与报道的光谱数据[1—6]比较，11 个单体分别

[+]云南省药品检验所，[++]通讯联系人。

1994-09-21 收稿，1994-12-01 修回

鉴定为：没食子酸（gallic acid）（1）、（+）儿茶素[（+）catechin]（2）、（−）表儿茶素[（−）epicatechin]（3）、（−）没食子儿茶素[(−) gallocatechin]（4）、（−）表没食子儿茶素[（−）epigallocatechin]（5）、(−)表儿茶素−3−O−没食子酸酯[(−)epicatechin 3−O−gallate] (6)、（−）表没食子儿茶素−3−O 没食儿酸酯[（−）epigallocatechin 3−O−gallate]（7）、茶棓素（theogallin）（8）、1，4，6−三没食子酰基−β−D−葡萄糖（1，4，6−tri−O−galloyl−β−D−glucose）（9）、1−O−没食子酰基−4,6−（−）−六羟基联苯二甲酰基−β−D−葡萄糖[1−O−galloyl−4，6−（−）−hexahydroxydiphenoyl−β−D−glucose]（10）以及咖啡因（caffine）（11）、混晶（12）为芦丁（rutin）和山奈酚−3−芸香糖甙(kaempferol−3−rutinoside) 约 1∶2 的混合物。

尽管近 10 年来茶的化学研究已有长足的进步，但是，对于大叶茶则只有日本学者报道栽培于日本鹿儿岛指宿市的大叶茶鲜叶以及印度产红茶的化学成分。我国云南原产的大叶茶尚未有详细研究。本文的研究结果表明，云南大叶茶制作的生态中多酚性成分（−）EGCG（7），（−）ECG（6），（−）EGC（5）和（−）EC（3）得率甚高，四者之和达 1.76%；另一主要成分为茶棓素（theogallin）（8）（得率 0.26%）系奎尼酸（quinic acid）的 3−没食子酸酯，该化合物在印度产的红茶中含量甚丰[7]。富含茶棓素可能是大叶茶及其制品的一个特征，但在栽培于日本的大叶茶鲜叶中却未见报道，尚有待于进一步考察。

COOH
HO　OH
OH
1
(gallic acid)

HO　O　OH　OH　R　OH　OH
R
2　-H
4　-OH

HO　COOH
HO　O-Galloyl
OH
8

HO　O　OH　OH　R₂　OR₁　OH

	R_1	R_2
3	-H	-H
5	-H	-OH
6	-Galloyl	-H
7	-Galloyl	-OH

Galloyl-O　Galloyl-O　HO　O　O-Galloyl　OH
9

O　Me　Me　N　N　O　N　Me
11

OH　HO　HO　HO　HO　OH　O　O　O　O-Galloyl　HO　OH
10

HO　O　R　OH　O-Glc$\overset{6}{—}$Rha　HO　O
12　R=H, OH

实验部分

熔点用 WC-1 型显微熔点仪测定，温度计未校正。紫外光谱用 UV-210A 型紫外光谱仪测定。核磁共振波谱用 AM-400 型核磁共振波谱测定。薄层层析用硅胶 G 板（Kieselgel 60 F_{254}, Merck），展开剂为苯-醋酸乙酯-甲酸（3∶6∶1），显色剂为 $FeCl_3$ 试剂。

生态茶 500 g 用 60%Me_2CO 浸提 4 次，浸提液减压回收 Me_2CO，静置，过滤，滤液进一步浓缩后经 Sephadex LH-20 柱层析，H_2O，60%MeOH，80%MeOH，MeOH 以及 50%Me_2CO 洗脱。H_2O 洗脱部分经 MCl gel CHP 20P 和 TSK gel Toyopearl HW-40F 柱层析分离得到化合物 8（1.29g）；通过 Sephadex LH-20 和 MCl gel CHP 20P 反复柱层析，从 60%MeOH 洗脱部分得到化合物 11（147 mg）和 12（539 mg）；80%MeOH 洗脱部分得到化合物 1（24 mg），3（1.23 g）和 5（1.06g），MeOH 洗脱部分得到化合物 2（85 mg），4（262 mg），9（64 mg）和 10（200 mg），50%Me_2CO 洗脱部分得到化合物 6（2.63 g）和 7（3.85 g）。

没食子酸（gallic acid）（1） 得率 0.005%，为白色针状结晶，mp 222—223℃；UVλ_{max}^{MeOH}（lgε）：217（4.44），270（3.97）；FAB-MS m/z：169[M-H]⁻，153[M-OH]⁻，125[M-COOH]⁻；^{1}H NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ7.12（2H, s, H-2, H-6）；^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ122.05（C-1），110.07（C-2,C-6），145.93（C-3,C-5），138.60（C-4），168.02（COO）。

(+) 儿茶素〔(+) catechin〕（2）[1] 得率 0.017%，为白色针状结晶，$[\alpha]_D^{13}$+1.72°（c=0.58, MeOH）；FAB-MS m/z：289[M-H]⁻；^{1}H NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ4.52（1H, d, J=8.0 Hz,H-2），3.96（1H, m, H-3），2.89（1H, dd, J=16.0, 5.6 Hz,H-4A），2.50（1H, dd, J=16.0, 8.8 Hz,H-4B），5.84（1H, d, J=2.3 Hz,H-6），6.00（1H, d, J=2.3 Hz,H-8），6.88（1H, d, J=1.9 Hz,H-2′），6.77（1H, d, J=8.0 Hz,H-5′），6.72（1H, dd, J=8.0, 2.0 Hz,H-6′），^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ84.40（C-2），70.05（C-3），30.56（C-4），102.30（C-4a），97.91，97.11（C-6, 8），159.48，158.98, 158.56（C-5, 7, 8a），133.84（C-1′），117.43（C-2′），147.43（C-3′, 4′），116.99（C-5′），121.73（C-6′）。

(−) 表儿茶素〔(−) epicatechin〕（3）[2] 得率 0.246%，为白色针状结晶，$[\alpha]_D^{19}$−61°（c=0.34, MeOH）；UVλ_{max}^{MeOH}（lgε）：226（4.29），280.5（3.68），287（3.55）；FAB-MS m/z：289[M-H]⁻；^{1}H NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ4.84（1H, s, H-2），4.17（1H, s, H-3）；2.82（1H, dd, J=16.0, 4.4 Hz,H-4A），2.70（1H, dd, J=16.0, 3.2 Hz,H-4B），5.89（1H, d, J=2.3 Hz,H-6），6.00（1H, d, J=2.3 Hz,H-8），7.02（1H, d, J=1.6 Hz,H-2′），6.76（1H, d, J=8.0 Hz,H-5′），6.80（1H, dd, J=8.0, 1.7 Hz,H-6′），^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ79.30（C-2），66.84（C-3），28.83（C-4），99.68（C-4a），95.58，96.21（C-6, 8），156.95，157.47（C-5, 7, 8a），132.03（C-1′），115.45（C-2′），145.32（C-3′），145.18（C-4′），115.15（C-5′），119.20（C-6′）。

(−) 没食子儿茶素〔(−) gallocatechin〕（4）[3] 得率 0.052%，为白色针状结晶，$[\alpha]_D^{20}$−12°（c=0.34, MeOH）；UVλ_{max}^{MeOH}（lgε）：226（4.29），280.5（3.68），287（3.55）；FAB-MS m/z：305[M-H]⁻；^{1}H NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ4.46（1H, d, J=8.0 Hz, H-2），3.95（1H, dd, J=13.6, 8.0 Hz, H-3）；2.86（1H, dd, J=16.0, 5.2 Hz,H-4A），2.49（1H, dd, J=16.0, 8.0 Hz, H-4B），5.84（1H, d, J=2.0 Hz, H-6），6.00（1H, d, J=2.0 Hz, H-8），6.44（2H, s, H-2′, H-6′），^{13}C NMR[$(CD_3)_2CO$]：δ81.97（C-2），67.63（C-3），27.95（C-4），100.27（C-4a），95.09，96.04（C-6, 8），156.06，156.57，156.86（C-5, 7, 8a），133.12（C-1′），107.19（C-2′, 6′），145.90（C-3′, 5′），130.74（C-4′）。

(−) 没食子表儿茶素〔(−) epigallocatechin〕（5） 得率 0.212%，为白色针状结晶，$[\alpha]_D^{15}$−50°

（C=0.34, MeOH）；UVλ_{max}^{MeOH}（lgε）：226（4.29），280.5（3.68），287（3.55）；FAB-MS m／z：305[M-H]$^-$；^{1}H NMR[（$CD_3)_2CO$]：δ4.78（1H, s, H-2），4.15（1H, br s, H-3）；2.81（1H, dd, J=16.0, 4.4 Hz,H-4A），2.70（1H, dd, J=16.0, 3.4 Hz, H-4B），5.88（1H, d, J=2.2 Hz, H-6），5.99（1H, d, J=2.2 Hz, H-8），6.54（2H, s, H-2′, H-6′）；^{13}C NMR[($CD_3)_2CO$]：δ79.42（C-2），66.90（C-3），28.76（C-4），99.77（C-4a），95.61，96.19（C-6, 8），156.99，157.51，（C-5, 7, 8a），132.85（C-1′），107.10（C-2′，6′），146.10（C-3′，5′），131.48（C-4′）。

（-）表儿茶素-3-O没食子酸酯〔（-）epicatechin 3-O-gallate〕（6）[3] 得率0.526%，为类白色无定形粉末，$[\alpha]_D^{15}$-194°（c=0.60, MeOH）；UVλ_{max}^{MeOH}（lgε）：278.5（4.20）；FAB-MS m／z：441[M-H]$^-$；^{1}H NMR[（$CD_3)_2CO$]：δ5.04（1H, s, H-2），5.40（1H, m, H-3）；2.83-2.99（2H, m, H-4），5.96（1H, d, J=2.3 Hz, H-6），6.00（1H, d, J=2.3 Hz, H-8），7.03（1H, d, J=1.8 Hz, H-2′），6.77（1H, d, J=8.2 Hz, H-5′）；6.84（1H, dd, J=8.3, 1.9 Hz, H-6′），6.97（2H, s, H-2″, 6″）；^{13}C NMR[($CD_3)_2CO$]：δ77.82（C-2），69.69（C-3），26.31（C-4），98.58（C-4a），95.40，96.38（C-6, 8），156.60，157.22，157.34（C-5, 7, 8a），130.88（C-1′），114.77（C-2′），145.24（C-3′，4′），115.61（C-5′），118.81（C-6′），166.58（C00），121.15（C-1″），109.83（C-2″, 6″），145.77（C-3″, 5″），138.95（C-4″）。

（-）没食子表儿茶素-3-O没食子酸酯〔（-）epigallocatechin 3-O-gallate〕（7）[4] 得率0.77%，为类白色无定形粉末，$[\alpha]_D^{14}$-0.46°（c=1.08, MeOH）；UVλ_{max}^{MeOH}（lgε）：278.5（4.20）；FAB-MS m／z：457[M-H]$^-$；^{1}H NMR[（CD_3）$_2CO$]：δ5.03（1H, s, H-2），5.48（1H, brs, H-3）；2.87-3.03（2H, m, H-4），6.01（1H, d, J=2.0 Hz, H-6），6.03（1H, d, J=2.0 Hz, H-8），6.62（2H, s, H-2′, 6′），7.01（2H, s, H-2″, 6″）；^{13}C NMR[（CD_3）$_2CO$]：δ78.00（C-2），69.50（C-3），26.50（C-4），98.86（C-4a），95.68，96.47（C-6, 8），156.89，157.38，157.66（C-5, 7, 8a），133.02（C-1′），106.69（C-2′, 6′），145.82（C-3′，5′），130.67（C-4′），166.29（C00），121.71（C-1″），109.96（C-2″, 6″），146.14（C-3″, 5″），138.79（C-4″）。

茶棓素（theogallin）（8）[5] 得率0.258%，为类白色无定形粉末，FAB-MS m／z：343[M-H]$^-$；^{1}H NMR[（$CD_3)_2CO$]：δ1.86-2.14（4H, m, H-2, 6），5.32-5.34（1H, m, H-3），3.76（1H, dd, J=9.6, 3.2 Hz, H-4），4.12（1H, m, H-5），7.08（2H, s, H-2′, 6′），^{13}C NMR[（$CD_3)_2CO$]：δ77.03（C-1），39.62（C-2），38.27（C-6），71.96，72.48，73.97（C-3, 4, 5），179.96（COO），121.16（C-1′），109.93（C-2′, 6′），145.72（C-3′，5′），139.15（C-4′），167.63（COO）。

1，4，6-三没食子酰基-β-D-葡萄糖（1, 4, 6-tri-O-galloyl-β-D-glucose）（9）[6] 得率0.015%，为类白色无定形粉末，$[\alpha]_D^{12}$+55°（c=0.63, MeOH）；FAB-MS m／z：635[M-H]$^-$；^{1}H NMR[（$CD_3)_2CO$]：δ5.81（1H, d, J=8.0 Hz, H-1），3.71（1H, t, J=4.4 Hz, H-2），3.96（1H, t, J=9.2 Hz, H-3），5.25（1H, t, J=9.6 Hz, H-4），7.11，7.14，7.16（各2H, s, H-2′, 6′；2″, 6″；2‴, 6‴）；^{13}C NMR[（$CD_3)_2CO$]：δ95.53（C-1），71.73（C-2），75.50（C-3），74.01（C-4, 5），63.47（C-6），120.79，121.37，121.53（C-1′,1′，1‴），110.02，110.22，110.35（C-2′，6′;2″,6″;2‴，6‴），145.01（C-3′，5′; 3″, 5″; 3‴, 5‴），138.85，139.06，139.43（C-4′,4″, 4‴），165.66，166.29，166.61（COO）。

1-O-没食子酰基-4,6-（-）-六羟基联苯二甲酰基-β-D-葡萄糖〔1-O-galloyl-4, 6-（-）-hexahydroxydiphenoyl-β-D-glucose〕（10）[6] 得率0.04%，为类白色无定形粉末，$[\alpha]_D^{20}$-18°（C=1.29, MeOH）；FAB-MS m／z：633[M-H]$^-$；^{1}H NMR[（CD_3）$_2CO$]：δ5.73（1H, d, J=8.0 Hz, H-1），3.68-3.85（3H, m, H-2, 3, 5），4.88（1H, t, J=10 Hz, H-4），5.18（1H, dd, J=13.2, 6.2 Hz, H-6A），4.09（1H, dd, J=10.0, 6.0 Hz, H-6B），6.69，6.71（各1H, s, hexa-hydroxydiphenoyl H），7.12（1H, s, galloyl H）；^{13}C NMR[（CD_3）$_2CO$]：δ95.90（C-1），72.73（C-2），75.55（C-3），73.17

(C-4), 74.58 (C-5), 63.73 (C-6) , 107.94, 108.32, 115.82, 116.17, 126.42, 126.77, 136.20, 136.52, 144.30, 144.39, 146.09 (hexahydroxydiphenoyl C), 120.69 (C-1′), 110.32 (C-2′, 6′), 145.18 (C-3′,5′), 139.50 (C-4′), 165.59, 168.30, 168.46 (COO)。

咖啡因 (caffeine) (11) 得率 0.03%，为白色针状结晶，^{1}H NMR[$CDCl_3$]: δ3.32, 3.50, 3.93 (各 3H, s, H-10, 11, 12), 7.46 (1H, s, H-8); ^{13}C NMR[$CDCl_3$]: δ27.78, 29.60, 33.41 (C-10, 11, 12), 107.51 (C-5), 141.32 (C-8), 148.66, 151.63, 155.32, (C-2, 4, 6)。

混晶 (12) 得率 0.108%，为黄色针状结晶。

芦丁 (rutin) FAB-MS m/z: 609[M-H]$^-$; ^{13}C NMR[DMSO]: δ156.64 (C-2), 133.31 (C-3), 177.42 (C-4), 161.23 (C-5), 98.72, (C-6), 164.11 (C- 7), 93.72 (C-8), 156.88 (C-9), 104.04 (C-10), 120.95 (C-1′), 115.12 (C-2′), 144.75 (C-3′), 148.40 (C-4′), 116.33 (C-5′), 121.25 (C-6′), 101.41 (glc-1), 74.21 (glc-2), 76.47 (glc-3), 70.02 (glc-4), 75.80 (glc-5), 66.95 (glc-6), 100.75 (rha-1), 70.66 (glc-2), 70.38 (rha-3), 71.91 (rha-4), 68.23 (rha-5), 17.68 (rha-6)。

山奈酚-3-芸香糖甙 (kaempferol-3-rutinoside) FAB-MS m/z: 593[M-H]$^-$; ^{13}C NMR[DMSO]: δ156.64 (C-2), 133.31 (C-3), 177.42 (C-4), 161.23 (C-5), 98.72, (C-6), 164.11 (C- 7), 93.72 (C-8), 156.88 (C-9), 104.04 (C-10), 121.62 (C-1′), 130.86 (C-2′, 6′), 115.12 (C-3′, 5′), 159.88 (C-4′), 101.41 (glc-1), 74.21 (glc-2), 76.47 (glc-3), 70.02 (glc-4), 75.80 (glc-5), 66.95 (glc-6), 100.75 (rha-1), 70.66 (glc-2), 70.38 (rha-3), 71.91 (rha-4), 68.23 (rha-5), 17.68 (rha-6)。

致谢 本室仪器组测定核磁共振谱和旋光度，日本广岛大学笠井良次先生测定 FABMS，日本九洲大学野中源一郎先生给予指导和协助。

参 考 文 献

〔1〕Nonaka G-I, Minami M, Nishioka I, Studies on rhubarb (rhei rhizoma) .Ⅲ. Stilbene glycosides. *Chem Pharm Bull*, 1977, **25** (9) : 2300—2305.

〔2〕Nonaka G-I, Nishioka I. Tannins and related compounds. Ⅶ. Phenylpropanoid-substituted epicatechins, cinchons succirubra. (1) . *Chem Pharm Bull*, 1982, **30** (12) :4268—4276.

〔3〕Nonaka G-I, Nishioka I. Nagasawa T, *et al.* Tannins and related compounds. Ⅰ. Rhubarb. *Chem Pharm Bull*, 1981, **29** (10) :2862—2870.

〔4〕Nonaka G-I, Kawahara O, Nishioka I. Tannins and related compounds. ⅩⅤ. A new class of dimeric flavan-3-ol gallates, theasinensins A and B, and proanthocyanidin gallates from green tew leaf. (1) . *Chem Pharm Bull*, 1983, **31** (11) :3906—3914.

〔5〕Nishimura H, Nonaka G- Ⅰ, Nishioka I. Seven quinic acid gallates from *Quercus stenophlla*. *Phytochemisrty*, 1984, **23** (11) :2621—2623.

〔6〕Nonaka G-I, Sakai R, Nishioka I. Hydrolysable tannins and proanthocyanidins from green tea. *Phytochemistry*, 1984,**23** (8) :1753—1755.

〔7〕Hashimoto F, Nonaka G-I, Nishioka I. Tannins and related compounds, CXIV. Structures of novel fermentation products, theogallinin, theaflavonin and desgalloyl theaflavonin from black tea, and changes of tea leaf polyphenols during fermentation. *Chem Pharm Bull*, 1992, **40** (6) :1383—1389.